

TÉZISFÜZET

SZÁMÍTÓGÉPES SZIMULÁCIÓK A HATÁRFELÜLETEK MODELLEZÉSÉBEN - POLIMER OLDATOKTÓL A TROPOSZFÉRAIG-

DOKTORI (PhD) ÉRTEKEZÉS

Darvas Mária

Eötvös Loránd Tudományegyetem
Budapest

Kémia Doktori Iskola
Iskolavezető: Dr. Inzelt György

Elméleti és Fizikai Kémia, Anyagszerkezetkutatás
Programvezető: Dr. Surján Péter
Témavezető: Dr. Jedlovszky Pál, PhD, DSc

Université de Franche-Comté
Besançon

Louis Pasteur Doktori Iskola
Iskolavezető: Minorel Enescu
Témavezető: Dr. Sylvain Picaud, PhD, HDR

Budapest, 2012

Bevezetés és célkitűzések

A határfelületi kémia megszületése óta a fizikai kémia egyik legdinamikusabban fejlődő ágazata. Napjainkban is számos kutató foglalkozik a határfelületek vizsgálatával mind alapkutatási, mind alkalmazott szinten, akár nanotudományok vagy a környezeti kémia területén. Manapság a határfelületek kutatásának egyik vezető ágazata olyan dinamikus és képalkotó módszereken nyugszik, melyek felületspecifikusak, és atomi felbontású információt szolgáltatnak a vizsgált rendszerről. A számítógépes szimulációk jó kiegészítő technikái lehetnek a fent említett modern kísérleti módszereknek, mivel képesek közvetlenül atomi felbontású képet alkotni a modell rendszerről. Jelen disszertáció célja, hogy rávilágítson a számítógépes szimulációknak a felületek vizsgálatára való alkalmasságára. Doktori munkásságom két nagy téma köré csoportosítható. Az egyik környezeti szempontból jelentős szilárd határfelületek modellezése, a másik pedig folyadék/folyadék és folyadék/gőz határfelületek vizsgálata.

A szilárd határfelületek közismerten fontos résztvevői több környezeti szempontból jelentős, a troposzférában lejátszódó folyamatnak. A jégfelületek különösen jelentős katalizátorai az atmoszférában lezajló kémiai reakcióknak, melyek jelentőségére az Antarktisz felett húzódó ózonlyuk felfedezésével egyidejűleg derült fény, azóta pedig folyamatosan a kutatás homlokterében van a jégzemcséken lejátszódó folyamatok vizsgálata. A jégfelületek mellett a légköri aeroszol szemcsék alkotják a troposzféra fontos szilárd felületeinek másik családját. Jelentőségük, amellet, hogy kolloid méretük révén a légkör fényszóró tulajdonságait befolyásolják, abban rejlik, hogy a felületükön megkötött vízmolekulákkal alkotott kétkomponensű rendszerek a felhőkondenzáció folyamatában nukleációs centrumokként játszanak szerepet.

A szilárd határfelületek vizsgálata során nagykanonikus Monte Carlo szimulációk segítségével modelleztem az acetaldehid molekulák jégen történő adszorpcióját a troposzférára jellemző hőmérsékleten. Vizsgáltam továbbá bifunkciós vegyületek (oxálsav és hidrox aceton) jégen történő adszorpcióját molekuláris dinamikai szimulációkkal. Végül pedig szintén md szimulációk segítségével modelleztem két szerves aeroszol (malonsav és oxálsav) vízzel alkotott kétkomponensű rendszereinek (p,T) fázisdiagramját a troposzférára jellemző körülmények között. Törekedtem rá, hogy az összes fenti eredményt releváns kísérleti adatok fényében értelmezsem.

A folyadék határfelületek vizsgálatának egyik legnehezebb kérdése, hogy hogyan vegyük figyelembe a felület kapilláris hullámok általi korrugációját, hiszen a felületen lejátszódó folyamatok csak a valódi határfelület ismeretében értelmezhetőek pontosan és szisztematikus hiba nélkül. A folyadék határfelületek modellezése során elsőként polimerek és tenzidek kompetitív adszorpcióját vizsgáltam molekuláris dinamikai szimulációk illetve ITIM analízis segítségével. Különös figyelmet fordítottam arra, hogy a felület komplexitásából adódó szisztematikus hibák elkerülése érdekében az eredeti felületanalizáló algoritmust, mely egyszerű kismolekulák elegyeire volt alkalmazható, továbbfejlesszem. Így lehetőségem nyílt a kevert adszorpciós réteg szerkezeti, dinamikai és energetika

sajátosságainak atomi felbontású vizsgálatára, és a kompetitív folyamatnak az eredmények fényében történő értelmezésére. A másik, folyadék határfelületekkel kapcsolatos munkám célja ionok határfelületen keresztül történő transzportjának modellezése, illetve a kapcsolódó szabadenergia profil kiszámítása volt. Ezen munkám során főként egy olyan módszer kifejlesztésén dolgoztam, mely alkalmas a szabadenergia profilt a valódi korrugált határfelülethez viszonyítva történő kiszámítására.

Alkalmazott módszerek

Szimulációk: Doktori tanulmányaim során két alapvető szimulációs technikával dolgoztam, melyek közül az első a *nagykanonikus Monte Carlo* módszer, mely kiválóan alkalmazható adszorpciós izotermák felvételére, mivel az ezzel a módszerrel kapott eredményekből közvetlenül kinyerhető az adszorbeált molekulák mennyisége a kémiai potenciál függvényében, amely pedig egyszerűen konvertálható a kísérleti adszorpciós izotermákkal azonos formára. A dinamikus tulajdonságok kiszámítását célba vevő tanulmányoknál determinisztikus *molekuláris dinamikai* szimulációkat alkalmaztam. A szabadenergia profilok számításához szükséges md szimulációk során pedig a korlátozott változók módszerével (*variable constraining, constrained fore method*) értem el, hogy a teszt rendszer a kívánt reakciókoordinátát kövesse.

Analízis: A valódi határfelületi molekulák listájának meghatározására a csoportunkban korábban kifejlesztett *ITIM* (Identification of the Truly Interfacial Molecules) módszert használtam, melyek azonban számos tekintetben módosítottam annak érdekében, hogy a számítási igényt csökkentsem (szabadenergiaprofil-számítás), illetve hogy alkalmassá tegyem komplex határfelületi rétegek vizsgálatára.

Új tudományos eredmények:

Szilárd határfelületek:

1. Az acetaldehid jégen történő adszorpciójának GCMC szimulációkkal történő vizsgálata a következő eredményekre vezetett: i) az adszorpció jól leírható a Langmuir-izoterma segítségével; ii) az adszorbeált molekulák orientációja kedvez egy hidrogén kötés kialakításának a jégfelület szabad hidrogénatomjai és az acetaldehid karbonilcsoportja között. Eszerint a metilcsoport természetesen a gőzfázis felé mutat, ám megfigyeltünk olyan, a felület normálvektorához viszonyítva döntött orientációkat is melyek az adszorbeált molekulák között dipol-dipol vonzást maximálják. Ezen orientációk természetesen kis felületi borítottságnál nagyobb valószínűséggel fordultak elő.

2. A bifunkciós molekulák (oxálsav és hidroxí aceton) jégen történő adszorpciójának molekuláris dinamikai szimulációja elsősorban arra derített fényt, hogy az eddig, legalábbis az elméleti kutatás terén, feltáratlan terület vizsgálatára jól alkalmazhatóak molekuláris szimulációk. Az oxálsav esetén megállapítottam, hogy az intramolekuláris gyűrűkkel stabilizált gázfázisú szerkezet a jég felületén

nagyban átalakul a maximális számú oxálsav-víz hidrogén kötés kialakítása érdekében. Kiderült továbbá, hogy a kísérletileg megfigyelj jelenség, mely szerint a víz/oxálsav szilárd rendszert hevítve a vízmolekulák az oxálsav molekuláknál alacsonyabb hőmérsékleten deszorbeálódnak, az oxálsav molekulák laterális aggregációjának, illetve a következésképpen kialakuló szabad jégfelszín jelenlétének tulajdonítható.

3. A malonsav, az oxálsav illetve a malonsav/víz és az oxálsav/víz aeroszol rendszerek szimulációja rávilágított, hogy az egykomponensű aeroszol részecskék méretét nagyban befolyásolja az azt felépítő molekulák szerkezete és mérete. Ezen tanulmányokból kiderült továbbá, hogy a kétkomponensű rendszerek fázisátalakulásait nagyrészt a hőmérséklet irányítja, míg a nyomás szerepe elhanyagolható. A szerves molekula hidrofíli jellege (O:C arány) illetve a szénatomszám hatásának vizsgálatából kiderült, hogy amíg kis hőmérsékleten a rendszerek szerkezete nagy hasonlóságot mutat (a szerves aggregátumon adszorbeált kisebb víz klasztereket találtam), addig magas hőmérsékleten a hidrofílebb, de kisebb, és kevésbé flexibilis oxálsav aeroszol részecskék kisebb szemcsékre estek szét, a nagyobb és flexibilisebb malonsav aeroszol viszont megtartotta eredeti méretét még a vízzel való elegyedés során is. Ezen eredmények összefügghetnek azzal a ténnyel, hogy a szerves aeroszokok nukleációs hatékonysága a szénatomszám függvényében csökken (a teljes felület a nagyobb aeroszokok esetében kisebb, így kisebb a felületi megkötődés esélye is). Az is megállapítható volt, hogy a fázisátmenettel járó folyamatok inkább entrópia, mint energia kontrolláltak.

Folyadék felületek

1. A polimerek és tenzidek kompetitív adszorpciójának vizsgálata során kiderült, hogy a polimer-molekulák csak nagyon kevés szegmensükkel kötődnek a felülethez, ha tenzid nincs jelen, a többi szegmensük pedig a folyadék illetve a *gőzfázis* felé irányuló hurkokba rendeződik. Megfigyelhető volt, kevés tenzidmolekula jelenléte a felületen szinergikus hatást kelt, azaz kis tenzid felületi koncentráció esetén majdnem az összes polimerszegmens felületen található. A polimer-molekuláknak a kísérletekben megfigyelhető leszorulása pedig csak magas felületi borítottságnál indul meg, amikor a felületi kötőhelyek száma már túl kevés mindkét speciesz együttes megtartására. A kompetíció komplex mechanizmusa három fő tényezőnek tudható be. Elsőként, az elektrosztatikus kölcsönhatásoknak, melyek a tenzid-molekulák jelenlétében kedvezőek a gyengén poláris polimerszegmensek számára. Másodszor a PEO láncok konformációs entrópia csökkenésének az adszorpció során, illetve növekedésének, ha a szegmensek a víz és az apoláris fázis (gőz vagy szénhidrogén réteg a tenzidek jelenlétében) felé is képesek hurkot formálni. Végül pedig az adszorpció helyekért folytatott versengésnek, mely csak nagy felületi borítottság esetén meghatározó. Végül soron kiderült, hogy a polimerszegmensek monomer egységeként szorulnak le a felületről, és a felületi rétegben a tömbfázisbelihez hasonló komplexet képeznek.

2. A SCN^- ion víz/DCE határfelületi transzportját jellemző szabadenergia profil kiszámítása a következő eredményeket hozta. A két fázis közötti solvatációs szabadenergia-különbség 70 kJ/mol körüli értékeknek adódott. Továbbá, a profilon, a vizes fázis határfelületéhez közeli részén látható szabadenergia minimum megjelenése összefüggésbe hozható a SCN^- ion kísérletileg bizonyított felületaktivitásával. Láthattuk továbbá, hogy a fázishatáron átlépő ion az első hidratációs szféra vízmolekuláit magával viszi, és hidrátkabátját a szerves fázisban, a határfelületen történő részleges elvesztése után, visszanyeri. Végül megállapítható volt, hogy a fázishatáron a molekula olyan orientációt vesz fel, ami minimalizálja a kedvezőtlen kölcsönhatásokat, nevezetesen preferáltan a kisebb N atomjával fordul a szerves fázis felé.

3. Az új módszerünket, mely alkalmas a szabadenergia profilnak a valódi határfelülethez viszonyított kiszámítására az irodalomban sokat elemzett víz/1,2-DCE/ Cl^- rendszeren teszteltem. Megállapítottam, hogy a valódi felülethez viszonyított profil sokkal strukturáltabb mint a Gibbs-féle elválasztott felülethez viszonyított, általánosan elterjedt profilok, így részletesebb információt szolgáltat a felületen keresztül történő transzfer mechanizmusáról. A valódi felülethez viszonyított profil két legfontosabb jellemzője egy határozott maximum és egy, a maximumot követ meg nem mintázható terület volt. A maximum összefüggésbe hozható azzal a helyzettel, amikor az ion, a felületen keresztül haladva a magával húzott vízűj tetején található, így maximális a kölcsönhatása a szerves fázis molekuláival. A meg nem mintázható terület pedig azt mutatja, hogy a hidrátkabátok végső leszakadása után a vízfelület a szimuláció időbeli felbontásához mérten pillanatszerűen visszanyeri az eredeti perkoláló szerkezetét.

Összegzés, további kutatási célok

Munkám során kiderült, hogy a számítógépes szimulációk kiválóan alkalmazhatóak akár bonyolult határfelületi jelenségek modellezésére is. Ez a terület számos megválaszolatlan kérdés tartogat még, melyek egy részét csoportunkban jelenleg is vizsgáljuk. A szilárd határfelületek körében figyelmünk elsősorban a klatrát hidrátok vizsgálatát célozza, különös tekintettel a kismolekuláknak a klatrátokban történő szelektív csapódására. Nem rég kezdtük meg egy olyan GCMC algoritmus tesztelését, amely ezen folyamat szimulációját teszi lehetővé.

A folyadék határfelületekkel kapcsolatos vizsgálatok két fő irányban folytatódnak. Egyrészt modellezzük különböző tenzidmolekulák határfelületi adszorpcióját, annak érdekében, hogy felületi diffúziójukat, valamint a folyadékfázisba való bemelegülési mélységüket jellemezzük. Másrészt természetesen az újonnan kifejlesztett a valódi határfelülethez viszonyított szabadenergia profil kiszámítására alkalmas módszerünket teszteljük további molekulákon (SCN^- , metán)

Az értekezés témájával szolgáló publikációk

1. *Adsorption of Poly(Ethylene-Oxide) at the Free Water Surface. A Computer Simulation Study* M. Darvas, T. Gilányi, and P. Jedlovsky *J. Phys. Chem. B* **114**, 10995 (2010).

Impakt factor: 3.607

2. *Adsorption of Hydroxyacetone on Pure Ice Surfaces* M. Petitjean, M. Darvas, S. Le Calvé, P. Jedlovsky, and S. Picaud *ChemPhysChem*. **11**, 3921 (2010).

Impakt factor:3.339

3. *Molecular Dynamics Simulation of the Adsorption of Oxalic Acid on Ice Surface* M. Darvas, S. Picaud, and P. Jedlovsky *ChemPhysChem*. **11**, 3971 (2010).

Impakt factor: 3.339

4. *Competitive Adsorption of Surfactants and Polymers at the Free Water Surface. A Computer Simulation Study of the Sodium Dodecyle Sulfate - Poly(ethylene oxide) System* M. Darvas, T. Gilányi, and P. Jedlovsky *J. Phys. Chem. B* **115**, 933 (2011).

Impakt factor: 3.607

5. *Solvation Free Energy Profile of the SCN⁻ Ion Across the Water - 1,2-Dichloroethane Liquid/Liquid Interface. A Computer Simulation Study* M. Darvas, M. Jorge, M. N. D. S. Cordeiro, and P. Jedlovsky *J. Phys. Chem. C* **115** 11140 (2011).

Impakt factor:4.524

6. *Oxalic Acid Aerosols as Cloud Condensation Nuclei. A Computer Simulation Study* M. Darvas, S. Picaud and P. Jedlovsky *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 19830, (2011).

Impakt factor:3.453

7. *Calculations of the Intrinsic Free Energy Profile of a Penetrant Ion across the Liquid/Liquid Interface in Computer Simulations* M. Darvas, M. Jorge, M. N. D. S. Cordeiro, M. Sega, S. Kantorovich, and P. Jedlovsky (submitted for publication (*Phys. Rev. Lett.*))

8. *Adsorption of Acetaldehyde on Ice* M. Darvas, S. Picaud, P. Jedlovsky, J. Lasne, C. Laffon and P. Parent *Langmuir* **28**, 4198, (2012).

Impakt factor:4.269

9. *Molecular dynamics simulations of the water adsorption around malonic acid aerosol models* M. Darvas, S. Picaud, P. Jedlovsky (submitted for publication (*J.Chem.Phys.*))

Az értekezés témájához kapcsolódó előadások

1. M. Darvas, S. Picaud, P. Jedlovsky: *Adsorption and Aggregation of Oxalic Acid on Ice Surface: Computational Study of Atmospheric Aerosol Formation and Cloud Condensation*, 12th PCI Conference 2010, Japan, Sapporo, (oral presentation)

2. M. Darvas, M. Jorge, M. N. D. S. Cordeiro, M. Sega, S. Kantorovich, and P. Jedlovsky *Calculations of the Intrinsic Free Energy Profile of a Penetrant Ion across the Liquid/Liquid Interface in Computer Simulations* EMLG JMLG Annual Meeting, 2012 Eger, Hungary

Az értekezés témájához kapcsolódó posztterek

1. M. Darvas, P. Jedlovsky, T. Gilányi: *Competitive Adsorption of Surfactants and Polymers at the Free Water Surface. A Computer Simulation Study of the Sodium Dodecyl Sulfate – Poly(ethyleneoxide) System*,

23rd ECIS Meeting 2009, Turkey, Antalya

8th Liblice Conference, 2010, Czech Republic, Brno

System, 8th Liquid Matter Conference, 2011, Austria, Vienna

2. M. Darvas, S. Picaud, P. Jedlovsky: *Adsorption and Aggregation of Oxalic Acid on Ice Surface: Computational Study of Atmospheric Aerosol Formation and Cloud Condensation*,

8th Liblice Conference, 2010, Czech Republic, Brno

3. M. Darvas, S. Picaud, P. Jedlovsky: *Water Adsorption around Oxalic Acid Aggregates A Molecular Dynamics Simulation of Water Nucleation on Organic Aerosols*,

8th Liquid Matter Conference, 2011, Austria, Vienna

4. M. Darvas, M. Sega, M. Jorge, S. Kantorovich, M. N. D. S. Cordeiro, P. Jedlovsky: *Computer Simulation Study of the Transfer of Simple and Composite Ions through Water/Organic Interface- An Intrinsic Approach*,

8th Liquid Matter Conference, 2011, Austria, Vienna

EMLG JMLG Annual Meeting, 2011, Warsaw, Poland

5. M. Darvas, S. Picaud, P. Jedlovsky: *Water Adsorption around Oxalic and Malonic Acid Aggregates: A Molecular Dynamics Simulation of Water Nucleation on Organic Aerosols*,

16th International Conference on Clouds and Precipitation, 2012, Leipzig, Germany

Egyéb publikációk

1. *Free Energy of Mixing of Pyridine and Its Methyl-Substituted Derivatives with Water, As Seen from Computer Simulations* M. Darvas, P. Jedlovsky, G. Jancsó *J. Phys. Chem. B.* **113**, 7615 (2009).

Impakt factor: 3.471

2. *Computer Simulation and ITIM Analysis of the Surface of Water-Methanol Mixtures Containing Traces of Water* M. Darvas, L. B. Pártay, P. Jedlovsky, G. Horvai *J. Mol. Liquids* **153**, 88 (2010).

Impakt factor: 1.649

3. *Molecular Dynamics Simulation and Identification of Truly Interfacial Molecules (ITIM) Analysis of the Liquid-Vapor Interface of Dimethyl Sulfoxide* M. Darvas, K. Pojják, G. Horvai, and P. Jedlovsky *J. Chem. Phys.* **132**, 134701 (2010).

Impakt factor: 2.920

4. *Molecular Level Properties of the Free Water Surface and Different Organic Liquid/Water Interfaces, as Seen from ITIM Analysis of Computer Simulation Results* Gy. Hantal, M. Darvas, L. B. Partay, G. Horvai, P. Jedlovsky *J. Phys.: Condensed Matter* **22**, 284112 (2010).

Impakt factor: 2.332

5. *Properties of the Liquid-Vapor Interface of Water-Dimethyl Sulfoxide Mixtures. A Molecular Dynamics Simulation and ITIM Analysis Study* K. Pojják, M. Darvas, G. Horvai, and P. Jedlovsky *J. Phys. Chem. C* **114**, 12207 (2010).

Impakt factor: 4.520

6. *Anesthetic Molecules Embedded in a Lipid Membrane. A Computer Simulation Study*. M. Darvas, P. N. M. Hoang, S. Picaud, M. Sega, and P. Jedlovsky *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 12956 (2012)

Impakt factor: 3.453

7. *Surface Properties of the Polarizable Baranyai-Kiss Water Model* P. T. Kiss, M. Darvas, A. Baranyai, and P. Jedlovsky, *J. Chem. Phys.* **136**, 114706 (2012).

Impakt factor: 2.920

8. *Temperature Dependence of the Lateral Hydrogen Bonded Clusters of Molecules at the Free Water Surface* M. Darvas, G. Horvai and P. Jedlovsky, *J. Mol. Liquids*. doi:10.1016/molliq.2012.03.021.

Impakt factor: 1.62

9. *Számítógépes szimulációk – a határfelületek modellezésének új eszközei* M. Darvas, P. Jedlovsky, Magyar Kémikusok Lapja, LXV évfolyam, **384**. (2010).

10 *Lateral dynamics of surfactants at the free water surface. A computer simulation study.*
N. A. Rideg, M. Darvas, I. Varga, P. Jedlovsky, (submitted (*Langmuir*))

Egyéb poszterek

1. M. Darvas, P. Jedlovsky, G. Jancsó : *Calculation of the Hydration Free Energy of Pyridine and its Methyl-Substituted Derivatives*

EMLG/JMLG Annual Meeting 2008, Portugal, Lisbon,

3rd Warsaw School of Statistical Physics 2009, Poland, Kazymiers Dolny

2 M. Darvas, P. N. M. G. Hoang, M. Sega, S. Picaud, P. Jedlovsky: *Anesthetic Molecules Embedded in a Lipid Membrane. A Computer Simulation Study*, 8th Liquid Matter Conference, 2011, Austria, Vienna